

(8)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05086125 A

(43) Date of publication of application: 06 . 04 . 93

(51) Int. Cl

C08F 20/06

C08F 2/10

C08F 20/06

(21) Application number: 03071214

(71) Applicant: MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22) Date of filing: 03 . 04 . 91

(72) Inventor: YAMAMOTO TETSUYA
ITAKURA KATSUHIKO

(54) WATER-SOLUBLE POLYMER AND ITS PRODUCTION

the like.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a water-soluble polymer excellent in dispersive power and biodegradability and desirably used as a dispersant, a detergent builder or the like by polymerizing an acrylic acid monomer by the aqueous solution polymerization process while keeping the pH of the polymerization system in a specified range.

CONSTITUTION: An acrylic acid monomer based on a compound of formula I (wherein X is H, an alkali metal atom or NH₂) is polymerized by the aqueous solution polymerization process while keeping the pH of the polymerization system in a range of 6-9 to obtain a water-soluble polymer mainly consisting of structural units of formula II (wherein X is as defined above) and having a number-average molecular weight of 300-10000 and a polydispersity (the ratio of weight-average molecular weight to number-average molecular weight) of 1.3-2.3. This polymer has a low molecular weight and a small polydispersity, so that it is excellent in dispersive power and biodegradability and can be desirably used as a dispersant, a detergent builder or



I



II

II

(a)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-86125

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51) Int.CI. ⁵ C08F 20/06 2/10 20/06	識別記号 MLN MBC MLP	序内整理番号 7242-4J 7442-4J 7242-4J	F I	技術表示箇所
--	---------------------------	---	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数2 (全7頁)

(21)出願番号 特願平3-71214
(22)出願日 平成3年(1991)4月3日

(71)出願人 000006057
三菱油化株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72)発明者 山本哲也
三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
(72)発明者 板倉克彦
三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
(74)代理人 弁理士 佐藤一雄 (外2名)

(54)【発明の名称】水溶性ポリマーおよびその製造法

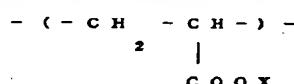
(57)【要約】

【目的】分散剤、洗浄剤ビルダー等として好ましい水溶性ポリマーを提供すること。

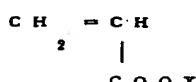
【構成】下記の一般式(1)で表される構造単位を主成分とし、数平均分子量が300~10000であり、分散度(ただし、分散度は重量平均分子量を数平均分子

量で除したときの商である)が1.3~2.3であることを特徴とする水溶性ポリマー、および下記の一般式

(2)で表される化合物を主成分とするアクリル酸系モノマーを、重合系のpHを6~9の範囲に保ちながら水溶液重合法により重合させることを特徴とする、上記記載の水溶性ポリマーの製造法。



(但し、式中、Xは水素原子、アルカリ金属原子または



(但し、式中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはNH₄を示す)

【効果】本発明による水溶性ポリマーは、低分子量で

(1)

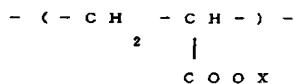
NH₄を示す)

(2)

あり、且つ分散度も狭いために分散性能と生分解性が共に優れていて、各種分散剤、洗浄剤ビルダー等として好ましく使用できるものである。

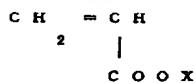
【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の一般式(1)で表される構造単位を主成分とし、数平均分子量が300~10000である



(但し、式中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはNH₄を示す)

【請求項2】下記の一般式(2)で表される化合物を主成分とするアクリル酸系モノマーを、重合系のpHを6~10



(但し、式中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはNH₄を示す)

【発明の詳細な説明】

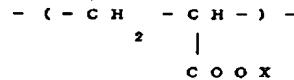
【0001】【発明の背景】

【産業上の利用分野】本発明は、水溶性ポリマーおよびその製造法に関するものである。本発明の水溶性ポリマーは、各種分散剤、洗浄剤ビルダーなどの用途に有利に使用することができるものである。

【0002】

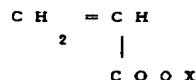
【従来の技術】従来、水溶性ポリマーとして、ボリアクリル酸塩、ボリマレイン酸塩等のポリマーが公知である。これらの水溶性ポリマーは、無機顔料、金属イオン等の分散剤として使用されているが、分子量が高いため生分解性には著しく劣り、河川、近海等の汚濁問題を有するために洗浄剤ビルダーとしては使用されていなかった。

【0003】一方、水溶性ポリマーの生分解性を向上させるため、ポリマーの分子量を低くする方法が考えられる。これら低分子量体を得る方法としては、一般的に、モノマー濃度を下げる、開始剤濃度を上げる、連鎖移動剤を使用する、反応温度を上げる等の方法がとられるが、例えばボリアクリル酸塩では上記方法を駆使すれば



(但し、式中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはNH₄を示す)

【0007】また、本発明による水溶性ポリマーの製造法は、下記の一般式(2)で表される化合物を主成分と



(但し、式中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはNH₄を示す)

【0008】<効果>本発明による水溶性ポリマーは、低分子量であり、且つ分散度も狭いため、分散性能と生分解性が共に優れているものである。したがって、本発

り、分散度（ただし、分散度は重量平均分子量を数平均分子量で除したときの商である）が1.3~2.3であることを特徴とする、水溶性ポリマー。

(1)

~9の範囲に保ちながら水溶液重合法により重合させることを特徴とする、請求項1記載の水溶性ポリマーの製造法。

(2)

確かに生分解性は若干向上するものの、逆に分散性能が著しく低下し、実使用に値しないという問題点を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決して、分散性能を維持し、且つ生分解性の優れた水溶性ポリマーを提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】【発明の概要】

<要旨>本発明者等は、上記の課題を解決する目的で鋭意研究した結果、アクリル酸系モノマーの水溶液重合において、系のpHを特定範囲に保ちながら重合させることにより、分子量の制御された水溶性ポリマーを得ることができ、この水溶性ポリマーが分散性能だけでなく高い生分解性をも有することを見いだし、本発明に到達したものである。

【0006】即ち、本発明による水溶性ポリマーは、下記の一般式(1)で表される構造単位を主成分とし、数平均分子量が300~10000であり、分散度（ただし、分散度は重量平均分子量を数平均分子量で除したときの商である）が1.3~2.3であること、を特徴とするものである。

(1)

するアクリル酸系モノマーを、重合系のpHを6~9の範囲に保ちながら水溶液重合法により重合させること、を特徴とする方法である。

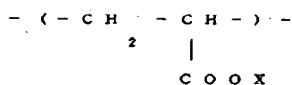
(2)

明による水溶性ポリマーは各種分散剤、洗浄剤ビルダー等として好ましいものである。

【0009】【発明の具体的な説明】

<水溶性ポリマー>本発明による水溶性ポリマーは、先ず、下記の一般式(1)で表される構造単位を主成分と

するものである。



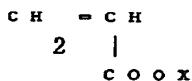
(但し、式中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはNH₂を示す)

【0010】ここで「主成分とする」とは、一般式(1)で表される構造単位を全体の95モル%以上有することを示すものである。残りは、後述の共重合性モノマー、その他から構成されるのが普通である。本発明に

$$\text{分散度} = \frac{\text{重量平均分子量}}{\text{数平均分子量}}$$

数平均分子量が300未満のものは分散性能が十分でなく、また、10000超過のものは充分な生分解性が得られない。また、同様に分散度が2.3超過のものは充分な生分解が得られない。なお、本発明による水溶性ポリマーの数平均分子量および重量平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによって測定したものである。

【0011】<水溶性ポリマーの製造法>このような本



(但し、式中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはNH₂を示す)

【0013】このような一般式(2)で表される化合物は、具体的にはアクリル酸とそのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩である。アルカリ金属原子としては、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。

【0014】ここで「主成分とする」とは、得られる水溶性ポリマーの分散性能、および生分解性能を過度に損なわず、前記式(1)で表される構造単位が95モル%を下回らない限りにおいて、他の共重合性のモノマーを使用してもよいことを示すものである。

【0015】他の共重合性のモノマーとしては、例えば、(1) メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマール酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリロイルエタンスルホン酸、2-アクリロイルプロパンスルホン酸およびその塩類、(2) イタコン酸、マレイン酸、フマール酸等のジカルボン酸類のアルキルまたはアルコキシアルキルエステル類、(3) (メタ)アクリルアミド、(4) ビニルスルホン酸およびその塩類、(5) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等、(6) (メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(7) ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート等の様な分子内に共重合性の二重結合を有するモノマーが挙げられる。

【0016】尚、酸化合物の塩とは、アルカリ金属塩、

50 散度が1.3~2.3、好ましくは1.3~2.0、のものである。ここで、分散度とは下記式(3)で表されるものである。

(1)

よる水溶性ポリマーは、数平均分子量が300~1000、好ましくは500~8000、のものであり、分散度が1.3~2.3、好ましくは1.3~2.0、のものである。ここで、分散度とは下記式(3)で表されるものである。

(3)

発明による水溶性ポリマーは、構造単位(1)を形成すべきアクリル酸系モノマーを重合系のpHを6~9の範囲に保ちながら水溶液重合法により重合させることにより製造することができる。

【0012】<アクリル酸系モノマー>本発明の製造法で使用されるアクリル酸系モノマーは、下記の一般式(2)で表される化合物を主成分とするものである。

(2)

アンモニウム塩等を示すものであり、「(メタ)アクリル」および「(メタ)アクリレート」とは、「アクリル」および「メタクリル」ならびに「アクリレート」および「メタクリレート」を総称して言うものである。

【0017】<pHの制御>本発明の製造法で重要なことは、上記の特定のアクリル酸系モノマーの水溶液重合を、重合系のpHを6~9の範囲に保ちながら行わせることである。

【0018】アクリル酸系モノマーの水溶液重合においては、pHと得られるポリマーの分子量とには密接な相関があって、pHが低くてもまた高くても生成ポリマーの分子量が高くなり、目的とする水溶性ポリマーが得られない。本発明は、重合中のpHを特定の範囲に保持することにより、数平均分子量が300~10000と低分子量であり、分散度が1.3~2.3と制御された水溶性ポリマーが得られるところに最大の特徴を有するものである。従って、系のpHが本発明範囲から外れた場合、分子量が著しく増大し、分散度も増加するという問題が生じる。

【0019】重合系のpHは、重合の開始から終了までの全ての段階にわたって同一値に保つ必要はなく、上記所定の範囲内で多少変動することは差しつかえない。

【0020】重合系のpHの調整は、重合開始前あるいは、重合開始から重合終了までの任意の段階で酸、例えば上述の酸モノマー、特に重合させるアクリル酸モノマー、および(または)アルカリ、例えばアルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、の

溶液を、一時にあるいは連続的に、場合によりその供給量を変動させて、重合系に供給することによって行なうことができる。本発明においてもっとも好ましい態様は、水酸化ナトリウム等によりあらかじめ pHが調整されたアクリル酸モノマーを重合系に連続的に供給し、必要に応じてアクリル酸または水酸化ナトリウムの水溶液を添加して pHを調節しながら重合を行う方法である。

【0021】<代表的製造例>本発明は、アクリル酸系モノマーの水溶液重合を、系の pHを6~9の範囲に保ちながら行わせるものである。

【0022】このような形態の水溶液重合法としては、回分式、半回分式または連続式重合法が挙げられるが、アクリル酸系モノマーを供給しながら重合させる半回分式または連続式重合法がより好ましい。

【0023】本発明に従って水溶性ポリマーを製造する場合には、ラジカル重合開始剤を使用するのが普通である。ラジカル重合開始剤としては、水溶性のラジカル重合開始剤、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノブロパン)二塩酸塩、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等のアゾ系開始剤が挙げられる。重合開始剤が過酸化水素等の過酸化物であるときは、亜硫酸塩、アスコルビン酸、アミン等の還元性化合物と組み合わせてレドックス開始剤として使用することもできる。

$$\text{分散度} = \frac{\text{重量平均分子量}}{\text{数平均分子量}}$$

【0028】<生分解率>生物化学的酸素消費量(BOD)はJIS規格K0102-1986に準じて、20℃で14日間攪拌させたときに消費される溶存酸素の量

$$\text{生分解率} (\%) = \frac{\text{BOD}}{\text{TOD}} \times 100$$

但し、BOD=試料の生物化学的酸素消費量
TOD=試料の理論的酸素要求量

【0029】<分散能>50ml共栓試験管(内径2.3cm、高さ17cm)に二酸化マンガン(和光純薬工業KK製、化学用粉末)1gと500ppmのポリマー水溶液50mlとを採り、100回上下に振とうした後に、25℃にて4時間恒温槽中に静置した。ついで、静かに懸濁液15mlを採取し、懸濁液中の二酸化マンガン量を過マンガン酸カリウム法により測定した。分散能は、懸濁液100ml中に懸濁する二酸化マンガン量(mg/100ml)として表した。

【0030】<Caイオンキレート能>50mlビーカーにポリマー10mgと、塩化カルシウム0.001Mと塩化カリウム0.08Mとかなる水溶液50mlとを採り、25℃の恒温槽中で混合し、水溶液中の二価のCaイオン濃度をイオンメーターにより測定した。Caイオンキレート能は、ポリマー100gによってキレートされたCaイオン量(g/100g)として表した。

【0031】<実施例1>攪拌機、還流冷却機、温度

【0024】本発明の重合は、場合により、連鎖移動剤の存在下に行わせてもよい。連鎖移動剤としては、水溶性の化合物、例えば、蟻酸アンモニウム、硫酸ヒドロキシルアンモニウム、ホルムアルデヒド、チオグリコール酸、メルカブトエタノール、チオグリセロール、イソブロパノール、次亜磷酸ナトリウム等が挙げられる。

【0025】このような重合法の一例として、所定pH範囲内の任意のpHに調整したアクリル酸ナトリウム水溶液を所定の温度に保ち、これに重合開始剤の水溶液を滴下供給すると共に、アクリル酸ナトリウム水溶液を滴下供給し、場合に応じてアクリル酸または水酸化ナトリウム水溶液を滴下供給することにより、系のpHを6~9の範囲に保ちながら重合させるという態様を例示することができる。

【0026】

【実施例】以下の実施例および比較例は、本発明をより具体的に説明するためのものである。尚、水溶性ポリマーの性能は以下の方法に従い測定した。

【0027】<分子量>分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定した。カラムには水系のものを使用し、ポリマーの標準物質としてはAmerican Polymer Standard社のポリアクリル酸ナトリウムを使用した。分散度は下記式(3)より算出した。

(3)

から求め、下記式(4)に従って生分解率を算出した。尚、活性汚泥は化学物質審査規制法で使用されると同一のものを使用した。

(4)

計、窒素ガス導入管、pH計および滴下ノズルを付設した容量500mlの平底フラスコに、水100gを入れ、窒素ガスを吹き込みながらこれを100℃の油浴中に保持した。これに、容量500mlのコニカルビーカー中でアクリル酸100gと水50gとの混合液に、冰冷下、水酸化ナトリウムの2.5%水溶液200gを加えることにより調製したモノマー水溶液を、定量ポンプにより3時間で滴下供給した。同時に、重合開始剤としての2, 2'-アゾビス(2-アミジノブロパン)二塩酸塩2gと連鎖移動剤としてのメルカブトエタノール4gと水50gとの混合液を、別の定量ポンプにより3時間半で滴下供給した。このようにして重合させられた反応液のpHは6.2~6.4の範囲に保たれた。後者の供給終了後、更に1時間、同温度を保持し重合を完結させた。

【0032】<実施例2>実施例1において、モノマー水溶液をアクリル酸100gと水39gと水酸化ナトリウムの2.5%水溶液211gとかなる調製した以外は同様に行った。このようにして重合させられた反応液のpHは重合中7.3~7.5の範囲に保たれた。

【0033】<実施例3>実施例1において、モノマー水溶液をアクリル酸100gと水28gと水酸化ナトリウムの25%水溶液222gとから調製した以外は同様に行つた。このようにして重合させられた反応液のpHは重合中7.9~8.1の範囲に保たれた。

【0034】<実施例4>実施例1において、モノマー水溶液をアクリル酸100gと水28gと水酸化ナトリウムの25%水溶液222gとから調製し、連鎖移動剤としてチオグリセロール6gを使用した以外は同様に行つた。このようにして重合させられた反応液のpHは重合中7.8~8.0の範囲に保たれた。

【0035】<実施例5>搅拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管、pH計および滴下ノズルを付設した容量500mlの平底フラスコに、水100gを入れ、窒素ガスを吹き込みながらこれを100℃の油浴中に保持した。これに、容量500mlのコニカルビーカー中でアクリル酸100gと水28gとの混合液に、氷冷下、水酸化ナトリウムの25%水溶液222gを加えることにより調製したモノマー水溶液を、定量ポンプにより3時間で滴下供給した。同時に、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム1.27gと水50gとの混合液を、別の定量ポンプにより3時間半で滴下供給して重合を開始した。このようにして重合させられた反応液のpHは7.4~7.6の範囲に保たれた。後者の供給終了後、更に30分間、同温度を保持し重合を完結させた。

【0036】<実施例6>搅拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管、pH計および滴下ノズルを付設した容量500mlの平底フラスコに、水100gを入れ、窒素ガスを吹き込みながらこれを100℃の油浴中に保持した。これに、容量500mlのコニカルビーカー中でアクリル酸100gと水28gとの混合液に、氷冷下、水酸化ナトリウムの25%水溶液222gを加え、連鎖移動剤としての次亜磷酸ナトリウム一水和物5gを溶解させることにより調製したモノマー水溶液を、定量ポンプにより3時間で滴下供給した。同時に、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム1.27gと水50gとの混合液を、別の定量ポンプにより3時間半で滴下供給した。このようにして重合させられた反応液のpHは7.4~7.6の範囲に保たれた。後者の供給終了後、更に1時間半、同温度を保持し重合を完結させた。

【0037】<実施例7>搅拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管、pH計および滴下ノズルを付設した容量500mlの平底フラスコに、水100gを入れ、窒素ガスを吹き込みながらこれを100℃の油浴中に保持した。これに、容量500mlのコニカルビーカー中でアクリル酸100gと水28gとの混合液に、氷冷下、水酸化ナトリウムの25%水溶液220gを加え、連鎖移動剤としての蟻酸アンモニウム10gを溶解させ、更に水酸化ナトリウムの25%水溶液10gを追加することにより調製したモノマー水溶液を、定量ポンプにより

3時間で滴下供給した。同時に、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム12.7gと水50gとの混合液を、別の定量ポンプにより3時間半で滴下供給した。このようにして重合させられた反応液のpHは8.2~8.4の範囲に保たれた。後者の供給終了後、更に1時間、同温度を保持し重合を完結させた。

【0038】<実施例8>搅拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管、pH計および滴下ノズルを付設した容量500mlの平底フラスコに、水100gを入れ、

10 窒素ガスを吹き込みながらこれを100℃の油浴中に保持した。これに、容量500mlのコニカルビーカー中でアクリル酸100gと水28gとの混合液に、氷冷下、水酸化ナトリウムの25%水溶液199gを加えることにより調製したモノマー水溶液を、定量ポンプにより3時間で滴下供給した。同時に、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム1.27gと水50gとの混合液を、別の定量ポンプにより3時間半で滴下供給した。反応液のpHが7.3以下を示す場合に、自動的に水酸化ナトリウムの25%水溶液を滴下供給させることにより反応液のpHを7.3~7.5の範囲に保った。重合開始剤水溶液の供給終了後、更に30分間、同温度を保持し重合を完結させた。

【0039】<実施例9>搅拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管、pH計および滴下ノズルを付設した容量500mlの平底フラスコに、アクリル酸10gと水70gと水酸化ナトリウムの25%水溶液20gとから調製したモノマー水溶液を入れ、窒素ガスを吹き込みながらこれを100℃の油浴中に保持した。これに、容量500mlのコニカルビーカー中でアクリル酸100gと水28gとの混合液に、氷冷下、水酸化ナトリウムの25%水溶液199gを加えることにより調製したモノマー水溶液を、定量ポンプにより3時間で滴下供給した。同時に、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム1.27gと水50gとの混合液を、別の定量ポンプにより3時間半で滴下供給した。反応液のpHが7.3以下を示す場合に、自動的に水酸化ナトリウムの25%水溶液を滴下供給させることにより反応液のpHを7.3~7.5の範囲に保った。重合開始剤水溶液の供給終了後、更に30分間、同温度を保持し重合を完結させた。

40 【0040】<実施例10>搅拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管、pH計および滴下ノズルを付設した容量500mlの平底フラスコに、水100gを入れ、窒素ガスを吹き込みながらこれを95℃の油浴中に保持した。これに、容量500mlのコニカルビーカー中でアクリル酸72gと水118gとの混合液に、氷冷下、水酸化ナトリウムの25%水溶液160gを加えることにより調製したモノマー水溶液を、定量ポンプにより3時間で滴下供給した。同時に、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム1.14gと水50gとの混合液を、別の定量ポンプにより3時間半で滴下供給した。このように

して重合させられた反応液の pH は 7. 5 ~ 7. 8 の範囲に保たれた。後者の供給終了後、更に 30 分間、同温度を保持し重合を完結させた。

【0041】<実施例 11> 搅拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管、pH 計および滴下ノズルを付設した容量 500ml の平底フラスコに、水 100g を入れ、窒素ガスを吹き込みながらこれを 100°C の油浴中に保持した。これに、容量 500ml のコニカルビーカー中でアクリル酸 43. 2g と水 211g との混合液に、氷冷下、水酸化ナトリウムの 25% 水溶液 96g を加えることにより調製したモノマー水溶液を、定量ポンプにより 3 時間で滴下供給した。同時に、重合開始剤としての過硫酸カリウム 0. 65g と水 50g との混合液を、別の定量ポンプにより 3 時間半で滴下供給した。このようにして重合させられた反応液の pH は 7. 8 ~ 8. 0 の範囲に保たれた。後者の供給終了後、更に 1 時間、同温度を保持し重合を完結させた。

【0042】<実施例 12> 搅拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管、pH 計および滴下ノズルを付設した容量 500ml の平底フラスコに、水 100g を入れ、窒素ガスを吹き込みながらこれを 100°C の油浴中に保持した。これに、容量 500ml のコニカルビーカー中でアクリル酸 21. 6g と水 280g との混合液に、氷冷下、水酸化ナトリウムの 25% 水溶液 48g を加えることにより調製したモノマー水溶液を、定量ポンプにより 3 時間で滴下供給した。同時に、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム 0. 5g と水 50g との混合液を、別の定量ポンプにより 3 時間半で滴下供給した。このようにして重合させられた反応液の pH は 7. 7 ~ 7. 9 の範囲に保たれた。後者の供給終了後、更に 1 時間、同温度を保持し重合を完結させた。

【0043】<実施例 13> 搅拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管、pH 計および滴下ノズルを付設した容量 500ml の平底フラスコに、水 100g を入れ、窒素ガスを吹き込みながらこれを 100°C の油浴中に保持した。これに、容量 500ml のコニカルビーカー中でアクリル酸 10. 8g と水 315g との混合液に、氷冷下、水酸化ナトリウムの 25% 水溶液 25. 4g を加えることにより調製したモノマー水溶液を、定量ポンプにより 3 時間で滴下供給した。同時に、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム 0. 25g と水 50g との混合液を、別の定量ポンプにより 3 時間半で滴下供給した。このようにして重合させられた反応液の pH は 8. 5 ~ 8. 7 の範囲に保たれた。後者の供給終了後、更に 1 時間、同温度を保持し重合を完結させた。

【0044】<実施例 14> 実施例 13において、モノマー水溶液をアクリル酸 10. 8g と水 315g と水酸化ナトリウムの 25% 水溶液 24g とから調製した以外は同様に行った。このようにして重合させられた反応液の pH は重合中 7. 9 ~ 8. 2 の範囲に保たれた。

【0045】<実施例 15> 実施例 13において、モノマー水溶液をアクリル酸 10. 8g と水 315g と水酸化ナトリウムの 25% 水溶液 24g とから調製し、過硫酸アンモニウムを 1. 27g 使用した以外は同様にして行った。このようにして重合させられた反応液の pH は重合中 7. 2 ~ 7. 4 の範囲に保たれた。

【0046】<実施例 16> 実施例 13において、油浴温度を 110°C とし、モノマー水溶液をアクリル酸 10. 8g と水 315g と水酸化ナトリウムの 25% 水溶液 24g とから調製した以外は同様にして行った。このようにして重合させられた反応液の pH は重合中 7. 4 ~ 7. 6 の範囲に保たれた。

【0047】<実施例 17> 実施例 13において、モノマー水溶液をアクリル酸 10. 8g と水 316g と水酸化ナトリウムの 25% 水溶液 22. 8g とから調製した以外は同様にして行った。このようにして重合させられた反応液の pH は重合中 6. 6 ~ 6. 8 の範囲に保たれた。

【0048】<実施例 18> 実施例 13において、モノマー水溶液をアクリル酸 10. 8g と水 320g と水酸化ナトリウムの 25% 水溶液 19. 2g とから調製した以外は同様にして行った。このようにして重合させられた反応液の pH は重合中 6. 1 ~ 6. 4 の範囲に保たれた。

【0049】<比較例 1> 実施例 1において、モノマー水溶液をアクリル酸 100g と水 28g と水酸化ナトリウムの 25% 水溶液 227g とから調製した以外は同様にして行った。このようにして重合させられた反応液の pH は重合中 9. 7 ~ 9. 9 の範囲にあった。

【0050】<比較例 2> 実施例 1において、モノマー水溶液をアクリル酸 100g と水 95g と水酸化ナトリウムの 25% 水溶液 155g とから調製した以外は同様にして行った。このようにして重合させられた反応液の pH は重合中 5. 8 ~ 6. 1 の範囲にあった。

【0051】<比較例 3> 搅拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管および pH 計を付設した容量 500ml の平底フラスコに、アクリル酸 21. 6g と水 420g と水酸化ナトリウムの 25% 水溶液 48g とから調製したモノマー水溶液を入れ、窒素ガスを吹き込みながらこれを 100°C の油浴中に保持した。これに、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム 0. 5g と水 10g との混合液を一括添加し、6 時間、同温度にて重合させた。尚、反応液の pH は重合中 9. 1 から 8. 0 まで徐々に低下した。

【0052】<比較例 4> 実施例 9において、モノマー水溶液をアクリル酸 100g と水 95g と水酸化ナトリウムの 25% 水溶液 155g とから調製した以外は同様にして行った。このようにして重合させられた反応液の pH は重合中 5. 8 ~ 6. 0 の範囲にあった。

【0053】<比較例 5> 搅拌機、還流冷却機、温度

計、窒素ガス導入管、pH計および滴下ノズルを付設した容量500mlの平底フラスコに、水100gを入れ、窒素ガスを吹き込みながらこれを100℃の油浴中に保持した。これに、アクリル酸21.6gと水328gにより調製したモノマー水溶液を、定量ポンプにより3時間で滴下供給した。同時に、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム0.65gと水50gとの混合液を、別の定量ポンプにより3時間半で滴下供給した。このように

して重合させられた反応液のpHは3.0~4.5の範囲にあった。後者の供給終了後、更に1時間、同温度を保持し重合を完結させ、続いて水酸化ナトリウムの2.5%水溶液45.6gを添加し後中和を行った。以上の実施例、ならびに比較例によって得られた水溶性ポリマーの分析結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

	数平均分子量	分散度	生分解率 (%)	MnO ₂ 分解能 (mg/100ml)	Caイオン キレート能 (g/100g)
実施例1	4900	1.69	12.3	162	12.3
実施例2	4000	1.71	15.2	148	12.2
実施例3	3300	1.85	20.3	159	11.5
実施例4	3200	1.66	11.6	151	12.9
実施例5	7800	2.29	3.8	180	12.3
実施例6	3600	1.67	16.2	167	12.7
実施例7	3900	1.72	14.3	182	11.4
実施例8	6200	1.98	4.2	166	12.3
実施例9	7400	1.86	5.1	184	12.6
実施例10	6000	1.67	3.2	156	11.3
実施例11	2500	1.76	5.6	177	10.3
実施例12	1300	1.71	11.2	148	8.6
実施例13	890	1.46	43.6	46	3.9
実施例14	1300	1.38	12.6	140	6.2
実施例15	1100	1.36	13.4	150	6.1
実施例16	1400	1.36	37.8	132	5.2
実施例17	1700	1.35	49.2	129	4.6
実施例18	1600	1.56	22.4	88	7.6
比較例1	21000	1.80	-2.3	156	12.8
比較例2	4900	1.87	0.2	163	10.4
比較例3	1800	2.78	2.1	131	9.9
比較例4	15800	5.81	-1.1	135	7.9
比較例5	7700	2.34	0.3	155	13.2

【0055】

【発明の効果】本発明による水溶性ポリマーは、低分子量であり、且つ分散度も狭いため、分散性能と生分解性

が共に優れ、各種分散剤、洗浄剤ビルダー等として好ましく使用できるものであることは、「課題を解決するための手段」の項において前記したところである。